

СУБМИЛЛИМЕТРОВАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ВАНФЛЕКОВСКИХ ПАРАМАГНЕТИКОВ В ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Б.З.Малкин¹⁾, В.Ф.Тарасов*, Г.С.Шакуров*

Казанский государственный университет
420008 Казань, Россия

*Казанский физико-технический институт
420029 Казань, Россия

Поступила в редакцию 13 октября 1995 г.

Разрешена сверхтонкая структура магнитного дипольного перехода между основным и возбужденным синглетными состояниями иона Ho^{3+} в спектре ЭПР ванфлековского парамагнетика $\text{K}_2\text{F}_6:\text{Ho}$ при использовании параллельных (постоянного и переменного) магнитных полей.

1. Исследования спектров электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллических редкоземельных (РЗ) парамагнетиков в субмиллиметровом диапазоне длин волн, которые во многих случаях представляют единственную реальную возможность получения информации о штарковской структуре основного мультиплета РЗ иона, проводятся с конца 70-х годов [1,2]. В качестве источников высокочастотного излучения (дальняя инфракрасная область спектра) используются молекулярные лазеры либо генераторы с лампами обратной волны. Обычно лазерное излучение подводится к образцу вдоль оси сверхпроводящего соленоида, создающего постоянное магнитное поле, и измерения проводятся в поперечных постоянном (H) и переменном (H_1) магнитных полях. Интенсивности линий в спектрах ЭПР (и соответственно, возможность их наблюдения) зависят от эффективности модуляции спектра возбуждений парамагнитного иона при небольших изменениях постоянного магнитного поля и от величин матричных элементов операторов магнитного либо электрического дипольного моментов на волновых функциях состояний, резонансно связываемых переменным полем. К настоящему времени исследованы спектры ЭПР в области частот до 1600 ГГц, отвечающие переходам между зеемановскими подуровнями РЗ ионов в активированных и регулярных парамагнетиках, имеющих в основном состоянии крамерсовы [3-5] и некрамерсовы [1-3, 5-8] дублеты, а также квазидублеты с малым начальным расщеплением [3,9]. Уникальная информация о спектрах РЗ ионов получена в измерениях поглощения на магнитных переходах между штарковскими подуровнями основных мультиплетов ионов Dy^{2+} (дублет-триплет) [2], Er^{3+} (дублет-дублет) [3,4] и Ho^{3+} (дублет-синглет) [3,8]. Как правило, измерения проводятся при гелиевых температурах и в сильных магнитных полях, подавляющих магнитное уширение спектральных линий. Все известные по литературе данные по субмиллиметровой ЭПР спектроскопии относятся к системам, которые не содержат магнитонезквивалентных РЗ ионов.

2. В настоящей работе измерены спектры ЭПР ванфлековских парамагнетиков и разрешена сверхтонкая структура магнитных синглет-синглетных переходов в "слабом" магнитном поле (при условии $g\mu_B H \ll \Delta$, где $g\mu_B$

¹⁾e-mail: malkin@phys.knu.ras.ru

– фактор Ланде основного мультиплета, μ_B – магнетон Бора и Δ – разность энергий синглетов в кристаллическом поле). В отличие от систем с магнитным основным состоянием в ванфлековских парамагнетиках магнитное уширение при низких температурах ($kT \ll \Delta$) не велико, и нет необходимости использовать сильное поле для его подавления. Оптимальные условия наблюдения интенсивных сигналов ЭПР определяются структурой волновых функций начального и конечного состояний исследуемых переходов. В качестве примера рассмотрим результаты исследований кубических монокристаллов сложных фторидов $KY_3F_{10}:Ho^{3+}$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Ионы Ho^{3+} замещают ионы Y^{3+} (точечная группа симметрии C_{4v}) в трех магнитонезэквивалентных позициях I, II и III, отличающихся только ориентациями локальных осей симметрии четвертого порядка соответственно вдоль кристаллографических направлений $[001]$, $[010]$ и $[100]$. Структура энергетического спектра основного мультиплета 5I_8 ионов Ho^{3+} описывается гамильтонианом $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + gJ\mu_B JH + AJI$, где ядерной зеемановской энергией и энергией квадрупольных моментов ядер ^{165}Ho мы пренебрегаем, $\mathcal{H}_0 = \sum_{p,q} B_p^q \alpha_p O_p^q$ – энергия иона в кристаллическом поле, O_p^q – операторы Стивенса, α_p – приведенные матричные элементы, J – оператор полного электронного углового момента, I – оператор ядерного спина ($I = 7/2$), $A = 0.812$ ГГц – постоянная сверхтонкая структура [10]. Цель данной работы заключалась в уточнении параметров кристаллического поля, затравочные значения которых были взяты как средние арифметических величин, найденных ранее по данным оптических исследований кристаллов $KY_3F_{10}:Er^{3+}$ и $KY_3F_{10}:Dy^{3+}$ [11,12]: $B_2^0 = -284$; $B_4^0 = -167$; $B_6^0 = 36$; $B_4^4 = 425$; $B_6^4 = -28.5$ см $^{-1}$. Ближайшее окружение РЗ ионов в кристаллах KR_3F_{10} – 8 ионов F^- – образует квадратную антипризму (с несколько различными размерами оснований). Особенность кристаллического поля, создаваемого антипризмой, – относительно большая величина аксиальной составляющей. Основной дублет $|J_z = \pm 4\rangle$ мультиплета 5I_8 в аксиальном поле расщепляется далее тетрагональной составляющей, так что основным состоянием ионов Ho^{3+} оказывается синглет симметрии A_1 с волновой функцией $|A_1\rangle = \alpha(|8\rangle + |-8\rangle) + \beta(|4\rangle + |-4\rangle) + \gamma|0\rangle$, где $\alpha \ll \beta \approx 1/\sqrt{2}$, а ближайшим возбужденным состоянием – синглет симметрии A_2 с энергией $\Delta = 7.4$ см $^{-1}$ и волновой функцией $|A_2\rangle = \alpha(|8\rangle - |-8\rangle) + \beta(|4\rangle - |-4\rangle)$. Следующее возбужденное состояние – дублет E – имеет энергию выше 20 см $^{-1}$. Магнитный момент, связанный с состояниями A_1 и A_2 , имеет только одну отличную от нуля проекцию на ось симметрии иона Ho^{3+} , равную $gJ\mu_B \langle A_1 | J_z | A_2 \rangle \approx 5\mu_B$. Таким образом, оптимальным условиям наблюдения магнитных дипольных переходов $A_1 \rightarrow A_2$ в переменном поле $H_1(t)$, вероятности которых пропорциональны $|\langle A_1 | gJ\mu_B JH_1(t) | A_2 \rangle|^2$, соответствуют коллинеарные магнитные поля, причем с увеличением напряженности поля H увеличивается эффективность модуляции, но уменьшаются вероятности переходов. Сверхтонкое взаимодействие приводит к образованию смешанных электронно-ядерных состояний (в частности, оно смешивает электронные синглеты и дублеты), уже в отсутствие внешнего магнитного поля появляется дополнительная сверхтонкая структура штарковских подуровней (синглеты, например, расщепляются на 4 ядерных дублета с максимальной разностью энергий до 0.03 см $^{-1}$), а при произвольной ориентации внешнего поля отличны от нуля вероятности всех $(2I + 1)^2 = 64$ переходов между сверхтонкими компонентами двух электронных состояний. Мы выполнили расчет спектров поглощения в параллельных

полях на переходах $A_1 \rightarrow A_2$ трех магнитонезэквивалентных центров, используя результаты численной диагонализации гамильтонианов \mathcal{H} без привлечения методов теории возмущений в полном базисе из 136 электронно-ядерных состояний мультиплета 5I_8 , предполагая равновероятное заполнение возможных для ионов гольмия позиций и нормальное распределение интенсивности с одинаковой шириной 0.8 ГГц в каждой линии. Результаты вычислений иллюстрирует рис.1, на котором представлены предсказанные трансформации спектра поглощения при вращении магнитного поля от кристаллографической оси C_4 [001] к оси симметрии C_2 [110] в плоскости (1 -1 0). Совмещение измеренных частот переходов (см. ниже) с результатами вычислений потребовало небольшой коррекции затравочных параметров кристаллического поля. В расчете использованы параметры $B_2^0 = -276$; $B_4^0 = -172$; $B_6^0 = 42$; $B_4^4 = 394$; $B_6^4 = -28.5 \text{ см}^{-1}$, которым соответствует начальное расщепление $\Delta = 5.8 \text{ см}^{-1}$. В магнитном поле $H \parallel C_4$ может наблюдаться только спектр центров типа I с осью симметрии, параллельной полю. При небольшом отклонении поля от оси симметрии протяженность спектра (I) и его сдвиг от частоты начального расщепления уменьшаются, появляется спектр центров типа II и III (в рассматриваемой геометрии эксперимента спектры этих центров идентичны) – крайние левые максимумы на рис.1b,c. Восемь сверхтонких компонент на рис.1a соответствуют переходам с $\Delta I_z = 0$, при увеличении угла φ между полем H и осью C_4 вследствие смешивания электронных синглетов с дублетами становятся разрешенными переходы с $\Delta I_z = \pm 1, \pm 2, \dots$; огибающая спектра поглощения и сигналов ЭПР может иметь весьма сложный вид, в простейших случаях на 8 основных линиях налагается возрастающая по интенсивности с увеличением напряженности постоянного поля смещенная структура из 7 линий переходов с $\Delta I_z = +1$ либо $\Delta I_z = -1$ (см. рис.1b). При достижении величины угла $\varphi = \arccos(1/\sqrt{3})$ спектры всех центров совмещаются, а при дальнейшем вращении поля спектр центров I исчезает, и при $\varphi = 90^\circ$ остается лишь спектр центров II и III, превышающий вдвое по интенсивности спектр центров I при $\varphi = 45^\circ$.

3. Измерения были выполнены при температуре 4.2 К на монокристалле в форме прямоугольного параллелепипеда с размерами $3 \times 6 \times 10$ мм, содержащем 0.4 ат.% ионов Ho^{3+} , с использованием широкополосного спектрометра ЭПР, работающего в диапазоне частот 60–535 ГГц [13]. Источниками поляризованного когерентного субмиллиметрового излучения служили лампы обратной волны. В качестве приемника излучения применялся монокристалл $n\text{-InSb}$, охлажденный до 4.2 К. Для подвода излучения к образцу использовался открытый квазиоптический тракт. Спектрометр собран по безрезонаторной схеме, образец находился в поле бегущей электромагнитной волны. Магнитное поле до 1 Тл создавалось обычным электромагнитом. Эксперименты проводились в геометрии Фогта, то есть волновой вектор электромагнитного излучения был перпендикулярен направлению магнитного поля H. Вращением плоскости поляризации микроволнового излучения в квазиоптическом тракте можно было изменять угол между направлениями переменного и постоянного магнитных полей. Это вращение производилось с помощью проволочных поляризаторов, помещенных в тракте. Конструкция гелиевого криостата позволяла производить вращение образца вокруг оси, параллельной волновому вектору микроволнового излучения.

Резонансное микроволновое поглощение было обнаружено в диапазоне частот 178–201 ГГц. Вращение образца осуществлялось вокруг оси [110] кри-

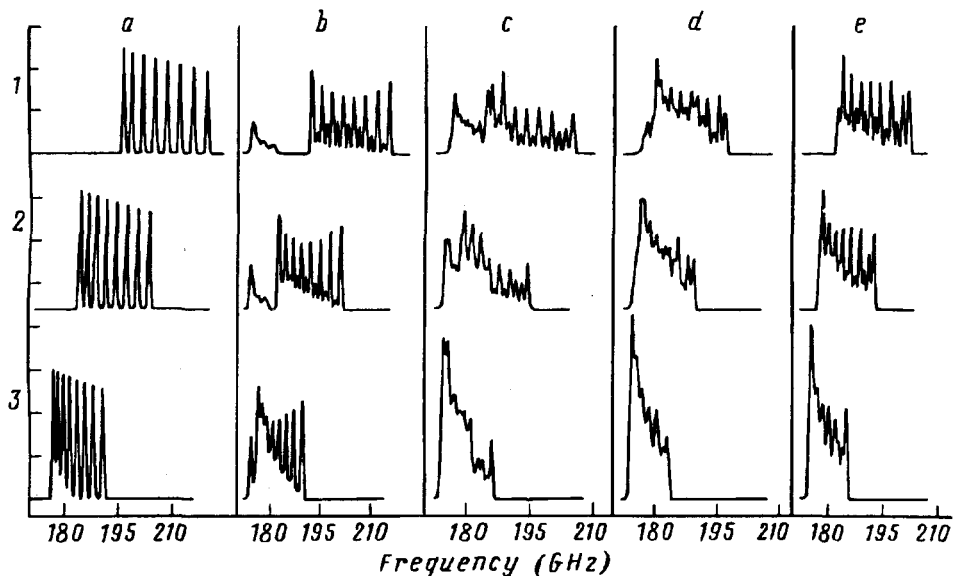


Рис.1. Вычисленные спектры поглощения кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ в параллельных полях в зависимости от величины постоянного магнитного поля (1 - $H=8$ кЭ, 2 - $H=6$ кЭ, 3 - $H=4$ кЭ) и его ориентации в плоскости (1 1 0). Угол φ между H и кристаллографической осью [0 0 1] равен: a - 0°, b - 20°, c - 40°, d - 60°, e - 90°

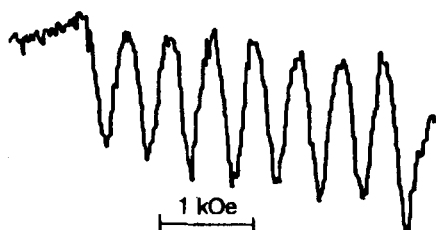


Рис.2. Сигнал ЭПР кристалла $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ на частоте 196 ГГц при $H \parallel H_1 \parallel C_4$ ($T=4.2$ К)

сталлической решетки. Форма и интенсивности экспериментальных спектров сильно зависели от условий эксперимента. В параллельных полях интенсивность сигналов существенно превышала интенсивность сигналов, полученных в скрещенных полях. Хорошо разрешенная сверхтонкая структура, состоящая из восьми линий, наблюдалась только вблизи ориентации H и H_1 вдоль оси [001] (см. рис.2). В согласии с результатами расчета (рис.1b - e) наиболее интенсивны крайние линии в спектре, отвечающие переходам с состояний $I_z = \pm 7/2$. При отклонении поля от оси симметрии спектр ионов Ho^{3+} становился значительно менее интенсивным, а сверхтонкая структура практически исчезала при значениях угла $\varphi \approx 40^\circ$. Представленная на рис.3 зависимость величин резонансных полей от частоты генератора в сравнении с результатами расчета, в котором использовались скорректированные параметры кристаллического поля, показывает, что относительная погрешность в определении величины начального расщепления ($\Delta = 174$ ГГц) не превышает 0.6%.

Из результатов данной работы и представленного в [12] расчета локальных дипольных магнитных полей следует, что в регулярных кристаллах $\text{KNO}_3\text{F}_{10}$

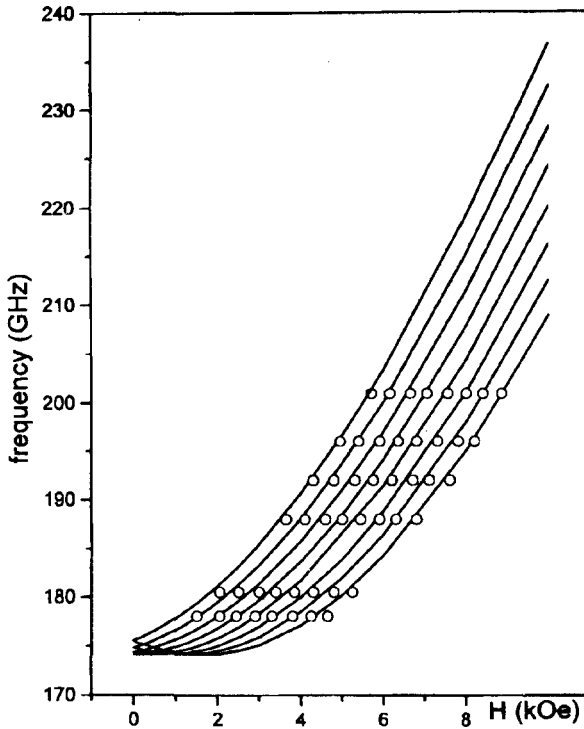


Рис.3. Вычисленные частоты магнитных дипольных переходов в кристалле $KY_3F_{10}: Ho^{3+}$ при $H \parallel H_1 \parallel C_4$. Результаты измерений представлены кружками

возможно антиферромагнитное упорядочение (с образованием магнитной структуры Γ_{3g} -симметрии), но лишь смешанного электронно-ядерного типа и при температуре ниже 0.05 К. В заключение отметим, что информативность спектров ЭПР в субмиллиметровом диапазоне длин волн при использовании лазерных источников излучения может быть существенно увеличена (в частности, в исследованиях магнитоупругих спектральных эффектов в ванфлековских парамагнетиках), если направлять излучение перпендикулярно постоянному магнитному полю.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Татарстана.

1. J.Boettcher, K.Dransfeld, and K.F.Renk, *Phys. Lett.* **26A**, 146 (1968).
2. Е.А.Виноградов, Г.А.Зверева, Н.А.Ирисова и др., *ФТТ* **11**, 335 (1969).
3. J.Magarino, J.Tuchendler, P.Beauvillain, and I.Laursen, *Phys. Rev.* **B21**, 18 (1980).
4. В.Ф.Тарасов, Г.С.Шакуров, *ФТТ* **35**, 232 (1993).
5. P.Janssen, P. de Groot, G. De Vos et al., *High field magnetism, Proc. Intern. Symposium*, Ed. M. Date, North-Holland, 1983, p.241.
6. I. de Wolf, P.Janssen, and B.Bleaney, *Phys. Lett.* **108A**, 221 (1985).
7. J.Magarino, J.Tuchendler, J.P.Haenens, and A.Linz, *Phys. Rev.* **B13**, 2805 (1976).
8. P.Janssen, I. De Wolf, and I.Laursen, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 1387 (1985).
9. P.de Groot, P.Leempoels, J.Witters, and F.Herlach, *Solid State Commun.* **37**, 681 (1981).
10. B.Bleaney, M.J.M.Leask, M.G.Robinson et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 2009 (1990).
11. Р.Ю.Абдулсабиров, А.В.Винокуров, В.А.Иваньшин и др., *Оптика и спектр.* **63**, 1 97 (1987).
12. А.В.Винокуров, Б.З.Малкин, А.Л.Солов, *ФТТ*, в печати (1995).
13. V.F.Tarasov and G.S.Shakurov, *Applied Magnetic Resonance* **2**, 571 (1991).